

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-139691

(43)Date of publication of application : 30.05.1995

(51)Int.Cl.

F16L 59/06  
B32B 5/02  
B32B 5/26  
B32B 7/04  
B32B 17/02  
B32B 31/26  
D21H 13/36

(21)Application number : 05-314339

(71)Applicant : NIPPON MUKI CO LTD

(22)Date of filing : 19.11.1993

(72)Inventor : KAWASHIMA KOICHI  
MIYASHITA SEI  
MASUDA RYUJI

## (54) VACUUM HEAT INSULATION MATERIAL AND MANUFACTURE THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a vacuum heat insulation material without deformation at the time of vacuum discharge, and without deterioration of vacuum even after being left for a long period of time by laminating plural sheets of manufactured paper comprising inorganic fibers, and binding the inorganic fibers to each other at each intersectional point by component eluted from the fibers.

CONSTITUTION: An average fiber diameter of inorganic fibers is set to 2 $\mu$ m or less, and glass fibers are favorable because they can be obtained easily. Heat diffusion material may be mixed in paper in screening, and it is desirably titanium oxide with relating of heat diffusion effect, handling easiness, etc. In the case of manufacturing a vacuum heat insulation material, the paper sheets obtained by oxidation screening of the inorganic fibers are laminated on each other in plurality, an obtained material is immersed in an atmosphere of PH5 or less, that is acid solution of PH5 or less, for example, it is pressed to a desired thickness, and it is heated and dried. Deformation such as dents, etc., is thus prevented at the time of vacuum discharge, and vacuum deterioration will not occur for a long period of time because it contains no organic or inorganic binder, thereby a vacuum heat insulation material of small vacuum heat conductivity, favorable handling easiness, and excellent heat insulation performance can be provided.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-139691

(43) 公開日 平成7年(1995)5月30日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup>           | 識別記号 | 序内整理番号    | F I           | 技術表示箇所 |
|-------------------------------------|------|-----------|---------------|--------|
| F 1 6 L 59/06                       |      |           |               |        |
| B 3 2 B 5/02                        |      | B 7421-4F |               |        |
|                                     |      | C 7421-4F |               |        |
| 5/26                                |      | 7421-4F   |               |        |
|                                     |      | 7199-3B   |               |        |
|                                     |      |           | D 2 1 H 5/ 18 |        |
| 審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 3 頁) 最終頁に続く |      |           |               |        |

(21) 出願番号 特願平5-314339

(22) 出願日 平成5年(1993)11月19日

(71) 出願人 000232760

日本無機株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目1番地

(72) 発明者 川島 孝一

岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会社  
垂井工場内

(72) 発明者 宮下 聖

岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会社  
垂井工場内

(72) 発明者 増田 竜司

岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会社  
垂井工場内

(74) 代理人 弁理士 清水 善▲廣▼

(54) 【発明の名称】 真空断熱材およびその製造方法

## (57) 【要約】

【構成】 無機質繊維を酸性抄造して得られたペーパーをpH5以下の雰囲気下で複数枚積層して加熱乾燥することにより、無機質繊維からなる抄造ペーパーを複数枚積層し、無機質繊維同士をそれら繊維より溶出した成分により各交点で結着した真空断熱材を得る。

【効果】 本発明による真空断熱材は、真空排気時の波打ちや凹み等の変形はなく、かつ有機バインダや無機バインダを含まないので長時間に渡って真空劣化がない。更に、平均繊維径2μm以下の無機繊維を伝熱方向に対し垂直方向に配向させたペーパーを積層しているため、あるいは更に熱散乱材を混抄したペーパーを積層しているため、真空熱伝導率の値が小さく、取扱い性もよく、優れた断熱性を持つ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機質繊維からなる抄造ペーパーを複数枚積層し、無機質繊維同士をそれら繊維より溶出した成分により各交点で結着したことを特徴とする真空断熱材。

【請求項2】 前記無機質繊維の平均繊維径が $2\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の真空断熱材。

【請求項3】 前記ペーパーに熱散乱材を配合したことを特徴とする請求項1または2記載の真空断熱材。

【請求項4】 前記熱散乱材が酸化チタンであることを特徴とする請求項3記載の真空断熱材。

【請求項5】 無機質繊維を酸性抄造して得られたペーパーを $\text{pH}5$ 以下の雰囲気下で複数枚積層して加熱乾燥することを特徴とする真空断熱材の製造方法。

【請求項6】 前記無機質繊維の平均繊維径が $2\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項5記載の真空断熱材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、真空断熱材およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、この種の真空断熱材としては、無機質繊維よりなるニードリングマット、フェルト、ブランケット等を断熱容器内に収納し、その後真空にして密閉したものや、無機質繊維を無機バインダで強固に成形したものが知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前者の場合は無機質繊維を断熱容器に入れ真空排気した場合、マットやフェルトの密度むら、あるいは繊維マットの有する圧縮変形性により、断熱容器が波打ちあるいは凹むという問題点を有する。また、アルミ箔に収納した場合には高温で使用するとアルミ自身からの放射により断熱性が損なわれる。また、後者の場合は、真空排気時の凹みは少ないが、無機バインダで固められているため素焼きの磁器のように弾力性がなく、真空排気時に割れが発生し、断熱性能が低下する。また、無機バインダにより膜が形成されるため、真空排気時に成形体内部の気泡からの脱気が難しく、真空断熱材として長時間使用すると、この気泡から発生するガスのため真空劣化が起り断熱性能の寿命が短くなる等の問題点を有する。一方、平均繊維径が $4\sim 15\mu\text{m}$ という繊維径の太い無機質繊維を芯材として袋に入れ真空にして用いる場合もあるが、この場合は真空排気時の凹みに加え、真空熱伝導率が $0.01\text{kcal}/\text{m}\cdot\text{h}\cdot^\circ\text{C}$ 程度迄しか得られないという欠点を有す。本発明は、これらの問題を解消し、有機バインダ、無機バインダを含まず、真空排気時に割れ、欠けがなく、また、凹むこともなく、更に長時間放置しても真空劣化がなく、高い真空熱伝導率を有し、所

2

望形状に形成できる真空断熱材とそれを製造する方法を提供することを目的としている。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の真空断熱材は、前記目的を達成するため無機質繊維からなる抄造ペーパーを複数枚積層し、無機質繊維同士をそれら繊維より溶出した成分により各交点で結着したことを特徴とする。また、本発明の真空断熱材の製造方法は、無機質繊維を酸性抄造して得られたペーパーを $\text{pH}5$ 以下の雰囲気下で複数枚積層して加熱乾燥することを特徴とする。

【0005】 前記真空断熱材を構成する無機繊維としては、ガラス繊維、セラミック繊維、スラグウール繊維、ロックウール等が使用できる。また、前記無機繊維の繊維径は、平均繊維径 $2\mu\text{m}$ 以下の範囲のものを使用するのが好ましい。これは平均繊維径が $2\mu\text{m}$ を超えると真空排気時に凹みが大きくなり、また、真空熱伝導率も $0.01\text{kcal}/\text{m}\cdot\text{h}\cdot^\circ\text{C}$ 以下にはならないからである。尚、繊維径は細ければ細いほど好ましいが、平均繊維径 $0.5\mu\text{m}$ 未満の繊維は全く汎用性がないため、無機繊維の平均繊維径は $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ の範囲のものが好ましい。本発明の真空断熱材に用いる無機質繊維の種類は、平均繊維径で $2\mu\text{m}$ 以下が得られやすい観点から、ガラス繊維が好ましい。

【0006】 また、前記ペーパーに熱散乱材を混抄することも好ましい。熱散乱材としては、金属酸化物、炭化物、窒化物、磁鉄鉱などが有効であるが、熱散乱効果とコスト、および取扱い性より酸化チタンが好ましい。

【0007】 前記真空断熱材を製造する場合は、無機質繊維を酸性抄造して得られたペーパーを複数枚積層し、 $\text{pH}5$ 以下の雰囲気、例えば $\text{pH}5$ 以下の酸性水溶液に浸した後、所望の厚さにプレスし、加熱乾燥する。乾燥方法は、無荷重、荷重有りのどちらの場合も、自然乾燥、熱風乾燥、高周波乾燥、遠赤外線乾燥等の方法により乾燥し、真空断熱材を得る。

## 【0008】

【作用】 本発明においては、真空断熱材は無機質繊維からなるペーパーを複数枚積層する構成となっているため、繊維の方向が伝熱方向に対して垂直方向になるように制御できる。そのため断熱効果が向上し熱伝導率の値が小さくなる。また、抄造ペーパーであるため、熱散乱材等の被混抄物をペーパー内に均一に分散させることが可能であり、そのため混抄したペーパーから混抄物が落下あるいは脱落して断熱性能を損なうこともない。また、有機物を含まずガスの発生が無いため、長時間使用時の真空劣化も起らない。高温域で使用する場合においてもガス発生や炭化あるいは有機物焼失による強度の低下も起らない。更に、無機バインダも使用しないため、真空排気時の圧縮により割れ、欠けが生じたり、断熱材の内部に気泡が取り残されることもない。本発明による真空断熱材の製造方法は、そのペーパーおよびそれ

を積層した断熱材ともpH5以下の雰囲気または水で湿式成形しており、脱水あるいは圧縮脱水した時点でその水は成形体を構成する繊維全体に繊維を被う状態で付着している。これを乾燥すると、繊維全体を被っていた水は蒸発と同時に表面張力の働きにより繊維同士の接点に集合し、同時に濃縮され、pHの値が小さくなり酸性度が強くなる。この酸によって無機質繊維の表面が侵食されその表面にゲル状物質が形成される。更に乾燥すると繊維同士の接点に形成されたゲルが固化し繊維同士が各交点で接着する。

【0009】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と共に説明する。

(実施例1) 平均繊維径0.5 $\mu$ mのCガラス繊維をpH3のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中で抄造し、乾燥することにより厚さ2.0mm、密度0.18g/cm<sup>3</sup>のガラスペーパーを得た。このペーパーを20枚積層し、再びpH3の水溶液を噴霧し、1kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレスし、厚さ20mm、密度0.36g/cm<sup>3</sup>のペーパー積層体を得た。この積層体を袋に収納し、10<sup>-3</sup>Torrまで真空排気し真空断熱材を得た。このとき真空断熱材の波打ちや凹みはなく、割れ、欠けもなかった。また、室温で熱伝導率を測定した結果、0.001kcal/m $\cdot$ h $\cdot$ °Cであり、10年間に相当する真空劣化の加速試験においても真空劣化はほとんどなく、熱伝導率の値も変化しなかった。

【0010】(実施例2) 平均繊維径0.8 $\mu$ mのCガラス繊維を用いて、実施例1と同様な方法でペーパーおよび真空断熱材を得た。また、実施例1と同様な測定をした結果、形状の変化もなく熱伝導率は0.002kcal/m $\cdot$ h $\cdot$ °Cであり、加速試験による真空劣化もなかった。

【0011】(実施例3) 平均繊維径0.8 $\mu$ mと平均繊維径2 $\mu$ mのCガラス繊維を1:1の比率で混合したガラス繊維を用いて実施例1と同様な方法で平均繊維径1 $\mu$ mのガラスペーパーおよび真空断熱材を得た。尚、得られたペーパー積層体の厚さ、密度は実施例1と同じ

であった。また、実施例1と同様な測定をした結果、形状の変化もなく熱伝導率は0.0028kcal/m $\cdot$ h $\cdot$ °Cであり、加速試験による真空劣化もなかった。

【0012】(実施例4) 平均繊維径0.8 $\mu$ mのCガラス繊維と酸化チタンを重量比で1:1になるように配合し、実施例1と同じ方法で厚さ2.0mm、密度0.35g/cm<sup>3</sup>の湿紙状態のガラスペーパーを得た。この湿紙を11枚積層し、0.1kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレスした後、熱風乾燥で乾燥して厚さ20mm、密度0.37g/cm<sup>3</sup>の真空断熱材を得た。この真空断熱材を実施例1と同じ方法で測定した結果、形状変化もなく熱伝導率は0.0016kcal/m $\cdot$ h $\cdot$ °Cであり、真空劣化もなかった。

【0013】(比較例1) 平均繊維径7 $\mu$ mのCガラス繊維からなる厚さ50mm、密度0.09g/cm<sup>3</sup>のマットを袋に収納し、10<sup>-3</sup>Torr迄真空排気した。このときマットは10mmまで収縮し、マットの密度むらに起因する波打ちと反りが発生した。また、熱伝導率は0.012kcal/m $\cdot$ h $\cdot$ °Cであった。

【0014】(比較例2) 比較例1と同様のマットに無機バインダである水ガラスを含浸させ、1kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレスし乾燥して厚さ10mmのマットを得た。このマットを袋に収納し、10<sup>-3</sup>Torr迄真空排気したところ、マットに亀裂が入り、表面の平滑性がなくなった。また、熱伝導率は0.008kcal/m $\cdot$ h $\cdot$ °Cであったが、真空劣化の加速試験終了時には0.02kcal/m $\cdot$ h $\cdot$ °Cまで劣化していた。

【0015】

【発明の効果】このように、本発明による真空断熱材は、真空排気時の波打ちや凹み等の変形はなく、かつ有機バインダや無機バインダを含まないので長時間に渡って真空劣化がない。更に、平均繊維径2 $\mu$ m以下の無機繊維を伝熱方向に対し垂直方向に配向させたペーパーを積層しているため、あるいは更に熱散乱材を混抄したペーパーを積層しているため、真空熱伝導率の値が小さく、取扱い性もよく、優れた断熱性を持つ。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

B32B 7/04

17/02

31/26

D21H 13/36

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7148-4F

7148-4F